



Docket No.: 65933-068

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
Yukihiro SUGIYAMA, et al. : Confirmation Number: 3298
Serial No.: 10/751,524 : Group Art Unit: 1773
Filed: January 06, 2004 : Examiner: To be Assigned
For: BONDED STRUCTURE INCLUDING A CARBON NANOTUBE

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the following applications:

**Japanese Patent Application No. 2003-004970, filed January 10, 2003,
Japanese Patent Application No. 2003-004971, filed January 10, 2003,
Japanese Patent Application No. 2003-428385, filed December 24, 2003,
Japanese Patent Application No. 2003-428402, filed December 24, 2003**

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Arthur J. Steiner
Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 AJS:mcw
Facsimile: (202) 756-8087
Date: May 5, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/751,524
65933-068
January 6, 2004
SUGIYAMA et al.
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月10日

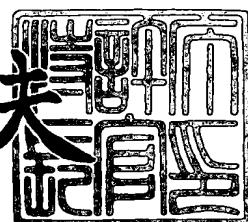
出願番号
Application Number: 特願2003-004970

[ST. 10/C]: [JP2003-004970]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2004年 1月16日
今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NQR1020023

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 29/78

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 杉山 幸宏

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105924

【弁理士】

【氏名又は名称】 森下 賢樹

【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 091329

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブを用いた配線、単一電子トランジスタおよびキャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブおよびその側面に巻回された高分子を含むカーボンナノチューブ構造体が複数連結してなることを特徴とする配線。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の配線において、前記高分子がポリペプチドであることを特徴とする配線。

【請求項 3】 カーボンナノチューブおよびその側面に巻回された高分子を含むカーボンナノチューブ構造体と、

前記高分子を介して前記カーボンナノチューブ構造体と接合するソース電極と

前記高分子を介して前記カーボンナノチューブ構造体と接合するドレイン電極と、

前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極とを備えることを特徴とする单一電子トランジスタ。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の单一電子トランジスタにおいて、前記高分子がポリペプチドであることを特徴とする单一電子トランジスタ。

【請求項 5】 カーボンナノチューブおよびその側面に巻回された高分子を含むカーボンナノチューブ構造体と、前記高分子と直接または接合部材を介して接合した導電部材とを備えることを特徴とするキャパシタ。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のキャパシタにおいて、前記高分子はポリペプチドであることを特徴とするキャパシタ。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のキャパシタにおいて、前記接合材は、特異的相互作用を有する一組の分子を含むことを特徴とするキャパシタ。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のキャパシタにおいて、特異的相互作用を有する前記一組の分子は、リガンドとレセプターの組み合わせ、または、抗原と抗体の組み合わせを含むことを特徴とするキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、カーボンナノチューブを用いた配線、単一電子トランジスタおよびキャパシタに関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年、いわゆるナノ加工技術を用いたナノデバイスの開発が活発化している。ナノデバイスは、数個の電子により動作させることができ、従来のシリコンデバイスに比べ、消費電力を大幅に低減できる。また素子サイズを飛躍的に縮小させることが可能である。

【0003】

こうしたナノデバイスを実用に供するためには、基板上に様々な素子を集積するとともにそれらを微細な配線で結線することが必要となり、高度な微細加工技術が要求される。

【0004】

また、単一電子トランジスタ等の量子効果を利用する量子効果ナノデバイスの設計にあっては、微細加工技術に対する要請はさらに厳しいものとなる。たとえば単一電子トランジスタの設計においては、ソース・ドレイン電極およびクーロンアイランドとの間にトンネル障壁が形成される程度の極薄の絶縁膜を形成することが重要となる。この絶縁膜の厚さが厚すぎると電子が通過できなくなり、薄すぎると電子が自由に通り抜けてしまう。また、量子効果に基づく特異的な特性を明瞭に得るために、クーロンアイランドのサイズをたとえば10 nm以下にする必要がある。従来、特許文献1、特許文献2等に見られるように単一電子トランジスタの検討が盛んに行われてきたが、トンネル層やクーロンアイランドのサイズを高度に制御し、量子効果に基づく特性を充分に引き出した例はほとんど報告されていない。

【0005】**【特許文献1】**

特開2001-77346号公報

【特許文献2】

特開平9-69630号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、その目的は、良好な性能を示し生産性に優れたナノデバイスを提供することにある。また本発明の別な目的は、ナノデバイスによる集積回路を実現するのに必要な微細配線を提供することにある。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、カーボンナノチューブおよびその側面に巻回された高分子を含むカーボンナノチューブ構造体が複数連結してなることを特徴とする配線が提供される。

【0008】

この配線は、カーボンナノチューブの側面に巻回された高分子は、配線被覆材として機能する。この配線において、個々のカーボンナノチューブ構造体は、配線構成単位となる。これらを連結する方法は様々な態様が可能であるが、たとえば、側面に巻回された高分子に特定の官能基を導入するか、あるいは特定の分子を結合させた上で、それらを介してカーボンナノチューブ構造体同士を接合し、その後、接合部分の高分子を除去しつつ接合部分を金属材料でモールドするといった方法が可能である。

【0009】

本発明の配線を基材上の所定の位置に固定するためには、配線固定位置を構成する材料と特異的に反応するユニット（原子団）または特定の分子を上記高分子に導入ないし結合させるといった方法が有効である。

【0010】

また本発明によれば、カーボンナノチューブおよびその側面に巻回された高分子を含むカーボンナノチューブ構造体と、前記高分子を介して設けられたソース電極およびドレイン電極と、前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート

電極とを備えることを特徴とする单一電子トランジスタが提供される。

【0011】

この单一電子トランジスタは、上記高分子がトンネル層として機能し、ソース・ドレイン電極間のカーボンナノチューブがクーロンアイランドとして機能する。本発明によれば、これらの厚み、寸法を高度に制御することができるため、良好な性能を示し生産性に優れた单一電子トランジスタが提供される。

【0012】

ここで、单一電子トランジスタにおいては、クーロンアイランドに接する2つのトンネル層の厚みを均一にし、その抵抗値をほぼ同一にすることが特に重要となる。トンネル層の厚みをd、トンネル抵抗をRとすると、

$$R = k \cdot e \times p (-d) \quad (k \text{ は定数})$$

なる関係が近似的に成立する。したがって、2つのトンネル層の厚みがわずかに異なる場合でも、その抵抗値は大きく変動する。こうしたことから、トンネル層の厚みを高度に制御することは、きわめて重要となる。くわえて、集積回路の設計においては同一特性の複数のトランジスタを形成することが必要とされるため、トランジスタ間の性能のばらつきを可能な限り低減する観点から、上記複数のトランジスタについてトンネル層の厚みを均一に作製することが要求される。

【0013】

こうした要求に対し、本発明は、トンネル層を高分子により形成することで課題解決を図っている。この構成によれば、トンネル層の厚みがその高分子固有の寸法に規定されることとなり、同一トランジスタ内のトンネル層のばらつき、複数トランジスタのトンネル層のばらつきとともに効果的に低減される。この結果、良好な性能を安定的に示し、素子間のばらつきの少ない生産性に優れた单一電子トランジスタを実現することができる。

【0014】

また本発明によれば、カーボンナノチューブおよびその側面に巻回された高分子を含むカーボンナノチューブ構造体と、前記高分子と直接または接合部材を介して接合した導電部材とを備えることを特徴とするキャパシタが提供される。

【0015】

このキャパシタは、カーボンナノチューブの側面に巻回された高分子が容量膜として機能する。この容量膜の厚みは上記高分子固有の寸法に規定されるため、設計通りの容量値を再現性良く実現でき、また、素子間の性能ばらつきも効果的に低減できる。

【0016】

本発明において、上記高分子をポリペプチドとすることができる。ポリペプチドを用いた場合、その骨格鎖をカーボンナノチューブに安定的に巻回させ、安定な被覆層を形成することができる。また、アミノ酸残基側鎖の性質を基材との結合に用いることが可能になるとともに、これを用いて、カーボンナノチューブの側面に溶媒への分散性の向上等、多様な表面特性を付与することができる。また、接合部材は、特異的相互作用を有する一組の分子を含むものとすることができます。特異的相互作用を有する一組の分子を含むことにより、接合部位をより一層確実に制御することができる。ここで、「特異的相互作用を有する一組の分子」は、たとえばリガンドとレセプターの組み合わせ、または、抗原と抗体の組み合わせを含むものが例示される。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。まず第1～第3の実施の形態により、本発明に係る配線構造やデバイスを形成するための接合体について説明する。次いで、本発明に係るデバイスについて第4、第5の実施の形態により説明する。

(第1の実施形態)

【0018】

図1 (a) は、第1の実施形態に係る接合体の構成を示す斜視図である。この接合体は、側面にレセプター167が固定化されたカーボンナノチューブ構造体131と、側面にリガンド169が固定化されたカーボンナノチューブ105とが、リガンドとレセプターとの特異的相互作用により連結された構成を有する。カーボンナノチューブ構造体131は、カーボンナノチューブ105の側面外周に高分子119が巻回した構成となっている。

【0019】

カーボンナノチューブ構造体131においてはカーボンナノチューブ105の側面外周の被覆は、高分子119の巻回によって形成されているため、被覆の表面形状や厚さは高分子119の主骨格構造により主として決定される。このため、一本のカーボンナノチューブ105における被覆の凹凸構造のピッチや厚さを均一にすることができる。さらに、カーボンナノチューブ105間における被覆の厚さ等のばらつきが抑制される。このため、ナノデバイスとして好適に用いることができる。

【0020】

また、図1(a)の接合体においては、カーボンナノチューブ構造体131同士がレセプター167とリガンド169との特異的相互作用により連結しているため、カーボンナノチューブ構造体131の連結を、設計に応じて所定の位置で確実に形成することができる。

【0021】

カーボンナノチューブ構造体131を構成するカーボンナノチューブ105は、設計に応じて所定の直径、長さのものを選択して用いる。たとえば、直径0.4 nm～100 nm程度、長さ50 nm～10 μm程度のものを選択する。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)のいずれを用いてもよい。

【0022】

高分子119は、カーボンナノチューブ105側面に巻回し、カーボンナノチューブ105の表面を修飾することができる分子であれば特に制限はなく、各種の合成高分子や生体高分子を用いることができる。カーボンナノチューブ105の側面に巻回させるために、たとえば疎水性骨格鎖を有する合成高分子を用いることが好ましい。高分子119として、具体的には、たとえばポリオレフィン、ポリアミドや、ポリペプチド等が挙げられる。また、タンパク質、DNA、多糖等の生体高分子を用いることもできる。

【0023】

このうち、ポリペプチドを用いることにより、巻回構造を安定的に再現性よく

得ることができる。また、分子の有するアミノ酸の種類を選択することにより、カーボンナノチューブ105表面に多様な表面特性を付与することができる。また、カーボンナノチューブ構造体131同士の連結に用いる官能基の選択の自由度も高い。

【0024】

タンパク質として、変性タンパク質を用いてもよい。特に、膜タンパク質由來の変性タンパク質は、未変性タンパク質に比べて通常疎水部が露出した構造であるため、カーボンナノチューブ105の側面への巻回がより一層容易、確実になる。たとえば後述のように、タンパク質の分散液を液体表面に展開することにより、分散液と液体との界面張力によってタンパク質を効率よく変性させ、疎水部を露出させることができる。なお本発明においてタンパク質の「変性」とは、当該タンパク質分子の立体構造の崩壊と機能の失活、または当該タンパク質分子を構成する一次構造、すなわち、アミノ酸配列の切断以外のコンフォメーション変化のことをいい、コンフォメーション変化の程度に特に制限はない。

【0025】

また、高分子119としてタンパク質を用いる場合、たとえばバクテリオロドプシン等の各種膜タンパク質を用いることができる。膜タンパク質は疎水性アミノ酸を多く含むため、これを用いることにより、カーボンナノチューブ105側面に効率よく吸着させ、安定的に巻回させることができる。なお、高分子119の骨格鎖長は、カーボンナノチューブ105の長さやカーボンナノチューブ構造体131の用途に応じて適宜選択される。

【0026】

高分子119として、疎水性骨格を有し、側鎖に水酸基、カルボキシル基等の親水基を有する高分子を用いることにより、カーボンナノチューブ105の水中での分散性を顕著に向上させることができる。このとき、高分子119がカーボンナノチューブ105の表面に巻回されているため、カーボンナノチューブ105の側面を均一に修飾することができる。また、高分子119の側鎖を変化させることにより、後述するように他のカーボンナノチューブ105との連結位置を調節することができる。

【0027】

また、レセプター167およびリガンド169には、各種リガンドおよびレセプターを用いることができる。たとえば抗原と抗体、酵素と基質、基質誘導体または阻害剤、等特異的相互作用を有する組み合わせとすることができます。具体的には、たとえばステロイドとそのレセプター等を用いることができる。また、図1（a）ではレセプター167とリガンド169との組み合わせとしているが、DNAとDNAまたはRNA等の組み合わせを接合材として用いてもよい。

【0028】

なお、一般に抗体は抗原との結合部位を2箇所有する。このため、レセプター167とリガンド169との組み合わせを抗原と抗体等の組み合わせとすると、分岐構造を形成することができる。具体的にはたとえば、ジニトロフェノール（DNP）誘導体と抗DNP抗体等を用いることができる。

【0029】

また、アビジンはビオチンとの結合部位を4箇所有するため、アビジンとビオチンとの相互作用を用いることにより、さらに複雑な分岐構造を有する接合体を形成することが可能となる。なお、アビジンにかわりストレプトアビジンを用いてもよい。分岐した構成の電子デバイスを形成する場合、連結箇所の電気抵抗が不均一であると、分岐したそれぞれのカーボンナノチューブ105に均一に電流が流れなくなるが、本実施形態では連結箇所に用いる接合材として上述の分子を用いているため、連結箇所の電気抵抗を均一にすることができる。このような分岐構造は、たとえばデバイスを作製する際の仮止めとして用いてもよい。仮止めとして用いる場合、分岐構造を形成した後、たとえば第5の実施形態にて後述するようにして交差部分における電気的なコンタクトを確保し、分岐配線構造として用いることができる。

【0030】

次に、図1（a）の接合体の作製方法について、図2～図4を参照して説明する。図2は、カーボンナノチューブ構造体131の製造方法の一例を示す図である。また、図3および図4は、カーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とをリガンドおよびレセプターを介して連結させる方法を説明

する図である。

【0031】

図2において、まず、高分子119を分散媒121に分散させる（図2（a））。そして、カーボンナノチューブ105を添加してさらに分散させ、分散液123を得る（図2（b））。分散方法は、たとえば超音波分散器等を用いた方法が採用される。

【0032】

得られた分散液123を、シリンジ109等を用いて水槽中の下層液125の液面上に展開する（図2（c））。図2では、水槽として可動式バリア127を備えたラングミュアトラフ113を用いている。

【0033】

展開後、分散液123を静置する（図2（d））。すると、カーボンナノチューブ105側面にコンフォメーション変化した高分子129が巻回し、カーボンナノチューブ構造体131が得られる（図2（e））。

【0034】

こうして得られたカーボンナノチューブ構造体131を基材の表面に付着させる。ここでは、下層液125の液面上に展開されたカーボンナノチューブ構造体131を、基板（不図示）表面に、水平付着法により付着させる。水平付着法とは、基板の表面が水面に水平になるよう、基板を液面に接触させ、引き上げることによって、水面上に展開されたカーボンナノチューブ構造体131を基板の表面に付着させる方法である。以上により、基板の表面に、カーボンナノチューブ構造体131が配置される。

【0035】

ここで、分散媒121は、高分子119をある程度安定的に分散させることができる有機溶媒またはその混合液、水溶液等から適宜選択される。さらに、下層液125は、分散媒121および高分子119に応じて適宜選択される。たとえば、高分子119としてバクテリオロドプシンを用いる場合、分散媒121としてジメチルホルムアミドなどの有機溶媒の水溶液を用い、下層液125として酸性水溶液を用いることができる。なお、バクテリオロドプシンを用いたカーボン

ナノチューブ構造体131の製造方法については、後述の実施例においてさらに詳細に説明する。また、高分子119としてシステイン残基を有するタンパク質を用いる場合には、必要に応じてDTT（ジチオスレイトール）等の還元試薬を分散媒121または下層液125中に添加してもよい。こうすれば、高分子119をさらに確実にカーボンナノチューブ105側面外周に巻回させることができる。

【0036】

また、カーボンナノチューブ構造体131を作製する際に、図2（e）の工程に引き続き、しきり板、すなわちラングミュアトラフ113の可動式バリア127を用いて展開されたカーボンナノチューブ構造体131を圧縮する工程をさらに設けてもよい。展開されたカーボンナノチューブ構造体131を圧縮することにより、カーボンナノチューブ構造体131を一定方向に配向させることができる。たとえば高分子119として紫膜中のバクテリオロドプシンを用いる場合、たとえば表面圧力が5m～20N/m程度になるまで圧縮速度 $20\text{ cm}^2/\text{min}$ 程度で圧縮することが好ましい。カーボンナノチューブ105の配向は、AFM（原子間力顕微鏡）などを用いて確認することができる。このとき、高分子119すなわち変性したタンパク質のうち、カーボンナノチューブ105に巻回しなかったものはアモルファス状単分子膜の凝集物となるが、この凝集物は、カーボンナノチューブ105の支持体となり、カーボンナノチューブ105の配向状態を維持する。

【0037】

なお、カーボンナノチューブ構造体131を圧縮する際、表面圧力が大きいほどカーボンナノチューブ105の側面に被覆される高分子119の厚さが厚くなる。したがって、接合体の用途に応じて圧縮速度を調節することにより、カーボンナノチューブ構造体131を多様な設計の接合体に適用することが可能となる。

【0038】

次に、図3および図4を参照しながら、得られたカーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とを連結させる方法について説明する。こ

こで、図3（a）は、上述の方法により基板161上に付着されたカーボンナノチューブ構造体131を示す。なお、基板161の表面に、炭化物を形成し得る金属が含まれる場合、カーボンナノチューブ構造体131を付着させた後、適宜アニーリングを行ってもよい。こうすることにより、基板161とカーボンナノチューブ105との界面に炭化物が形成されるため、基板161表面にカーボンナノチューブ構造体131を確実に固定化することができる。

【0039】

こうしてカーボンナノチューブ構造体131の付着した基板161の表面に緩衝液を満たす（図3（b））これは、たとえば基板161を緩衝液中に浸漬することにより行うことができる。緩衝液としては、レセプター167およびリガンド169の変性等を生じないものであればよく、リン酸緩衝液等公知のものが用いられる。

【0040】

次に、カルボジイミド等を用いて予めカルボキシル基を活性化したレセプター167をカーボンナノチューブ構造体131側面の高分子129のアミノ基等と結合させる。結合方法としては、たとえばマイクロコンタクトプリンティング（μCP）法を用いることができる。このとき、活性化されたレセプター167を緩衝液等に分散または溶解し、この液体を、インクジェットプリンターのノズル等、ピコリットル程度の液体を噴霧することができるノズル165に充填し、噴霧することにより、カーボンナノチューブ構造体131の所定の位置に確実にレセプター167を固定化することが可能となる（図3（c））。なお、カルボジイミド法にかわり、他の縮合試薬を用いた方法で固定化を行ってもよい。

【0041】

そして、緩衝液163を交換することにより、カーボンナノチューブ構造体131に固定化されなかったレセプター167を洗い流す（図3（d））。

【0042】

また、図4（a）囲み部に示されるように、上記と同様の工程により、側面にリガンド169を固定化したカーボンナノチューブ構造体131を作製する。このとき、カーボンナノチューブ構造体131を基板（不図示）上に固定化した後

、同様に固定化してもよいし、図2（e）の工程の後、カーボンナノチューブ構造体131を回収し、リガンド169とともに緩衝液中に懸濁し、カーボンナノチューブ構造体131にリガンド169を固定化してもよい。この場合、遠心分離によって結合しなかったリガンド169を除去してもよい。

【0043】

こうして得られた、レセプター167の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131とリガンド169の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131とを連結させる。すなわち、図3（d）の工程に続き、表面にレセプター167の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131を有する基板161上に満たされた緩衝液163中に、リガンド169の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131を添加する（図4（a））。このとき、リガンド169の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131は緩衝液中に分散させておくとよい。カーボンナノチューブ構造体131に固定化されたレセプター167とリガンド169とが特異的相互作用し、カーボンナノチューブ構造体131同士が連結される（図4（b））。以上より、基板161上にカーボンナノチューブ構造体131が所定の位置で連結された接合体が得られる。

【0044】

なお、図1（a）の接合体の作製において、カーボンナノチューブ構造体131にレセプター167を固定化する際にも、リガンド169の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131を作製する場合と同様に、図2（e）の工程の後、カーボンナノチューブ構造体131をリガンド169とともに緩衝液中に懸濁し、カーボンナノチューブ構造体131にリガンド169を固定化してもよい。

【0045】

本実施形態の接合体は、ナノデバイスの配線構造等に好適に用いることができる。こうすれば、高分子119の分子構造によって被覆の厚さやその電気抵抗等の特性、または表面形状や表面特性を制御することが可能になる。

【0046】

なお、本実施形態の接合体において、レセプター167またはリガンド169は、カーボンナノチューブ構造体131を構成するカーボンナノチューブ105

に結合してもよい。たとえば、カーボンナノチューブ105の末端がカルボキシル化されている場合、カルボキシル基に固定化してもよい。

【0047】

また、カーボンナノチューブ構造体131を基板161の所定の位置に制御性良く固定化することができれば、所望のナノデバイスをより一層安定的に製造することが可能となる。たとえば、第3の実施形態で説明するように、高分子119またはカーボンナノチューブ105の所定の位置にチオール基を導入し、金パッドの形成された基板161を用いれば、金とチオール基との特異的相互作用によって金パッド表面にカーボンナノチューブ構造体131を選択的に固定化することができる。

【0048】

(第2の実施形態)

本実施形態は、カーボンナノチューブ構造体と高分子の巻回していないカーボンナノチューブとを連結させた接合体に関する。図1(b)は、本実施形態に係る接合体の構成を示す上面図である。図1(b)に示される接合体の作製を、第1の実施形態と異なる部分を中心に図2、図3および図5を用いて説明する。

【0049】

第1の実施の形態と同様に、図2、図3の工程によって基板161上のカーボンナノチューブ構造体131にレセプター167を固定化する(図3(d))。

【0050】

次いで、表面にレセプター167の固定化されたカーボンナノチューブ構造体131を有する基板161上に満たされた緩衝液163中にリガンド169を固定化したカーボンナノチューブ105を添加する(図5(a))。カーボンナノチューブ構造体131に固定化されたレセプター167とカーボンナノチューブ105に固定化されたリガンド169とが特異的相互作用し、カーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とが連結される(図5(b))。

【0051】

ここで、カーボンナノチューブ105端部へのリガンド169の固定化は、以

下のようにして行う。すなわち、カーボンナノチューブ105として、予め切断することにより末端にカルボキシル基が導入されたものを用いる。カーボンナノチューブ105の切断方法としては、酸処理と超音波処理とを組み合わせた方法等、公知の方法を採用することができる。そして、カーボンナノチューブ105の末端のカルボキシル基を上述の場合と同様に、カルボジイミド法等により活性化し、リガンド169のアミノ基等を固定化する。

【0052】

以上より、基板161上にカーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とが所定の位置で連結された接合体を形成することができる。このとき、カーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とを用いているため、カーボンナノチューブ構造体131の所定の側面にカーボンナノチューブ105の端部を連結することが可能である。

【0053】

本実施形態においても、レセプター167、リガンド169の組み合わせに限らず、他の組み合わせに係る特異的相互作用を用いてカーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とを連結させてもよい。たとえば第1の実施形態に記載の組み合わせを採用してもよい。

【0054】

たとえば、図1(c)は、レセプター167とリガンド169の組み合わせにかわり、抗体171と抗原173とを介してカーボンナノチューブ105同士が連結された構成を示す。また、図1(d)は、アビジン175とビオチン177との選択的な相互作用を介してカーボンナノチューブ構造体131とカーボンナノチューブ105とを連結させた構成を示す。このように、所定の組み合わせを選択することにより、分岐した連結構造を含む複雑な接合体の形成が可能となる。

【0055】

(第3の実施形態)

本実施形態は、カーボンナノチューブ構造体を基板上に固定化する方法に関する。図7は、本実施形態に係る接合体の構成を示す図である。カーボンナノチ

ーブ構造体131は、高分子119の有するチオール基によって、基材（不図示）上の金179の表面に選択的に吸着している。

【0056】

本実施形態において、高分子119としては、たとえば第1の実施形態に記載の物質にチオール基を導入して用いる。また、チオール基を有する高分子119をそのまま用いてもよい。また、基材としては、たとえば表面の一部もしくは全体に金179を有する材料を用いることができる。金179を有する材料を用いることにより、高分子119の有するチオール基を表面に選択的に吸着させることができが可能となる。

【0057】

図7の接合体は、以下のようにして作製する。すなわち、第1の実施形態と同様にしてカーボンナノチューブ105の側面に高分子119を巻回させたカーボンナノチューブ構造体131を、水平付着法により基材上の金179の表面に付着させる。高分子119を巻回させる際には、必要に応じてDTT等の還元試薬を図2中の分散媒121または下層液125中に添加してもよい。そして、基板表面を、超音波振動を与えながらエタノールで洗い流すことにより、金179表面にカーボンナノチューブ構造体131が配置される。

【0058】

このようにすれば、簡便なステップで、基材表面のうち金179が設けられた部分に選択的にカーボンナノチューブ構造体131を吸着させることができる。なお、チオール基は、高分子119に導入した場合を例示したが、カーボンナノチューブ105の末端に導入してもよい。

【0059】

また、金179の表面にチオール基およびアミノ基を有する分子を吸着ないし結合し、これとカーボンナノチューブ構造体131の有するカルボキシル基とを反応させることにより、金179およびカーボンナノチューブ構造体131を接合することができる。具体的には以下のようにする。まず金179の表面にHS- $(CH_2)_n-NH_2$ （ただし、nは自然数）等のチオール基を有する分子を吸着させることによりアミノ基を導入する。つづいて高分子119またはカーボン

ナノチューブ105の末端に存在するカルボキシル基をカルボジイミド法等により活性化し、上記と同様にして金179表面に連結させることができる。このとき、金179表面における所定の位置にチオール基を有する分子を吸着させておけば、その位置において選択的にカーボンナノチューブ構造体131を固定させることが可能となる。

【0060】

本実施形態の方法は、たとえばカーボンナノチューブ接合体を配線に用いたトランジスタを作製する際に、表面に金電極を用いた基板を用いることにより、金電極上にカーボンナノチューブ構造体131を選択的に接合することが可能となる。このため、トランジスタの製法を簡便なものとするとともに製造安定性も向上させることが可能となる。

【0061】

以上、本発明の接合体について実施の形態に基づいて説明した。このようにして得られる接合体は、様々な用途への展開が可能である。

【0062】

たとえば、電子デバイスにおいて、基板上や電極上等の所定の位置にカーボンナノチューブ構造体を配置し、固定化することが可能となる。このとき、第1の実施形態において説明したように、カーボンナノチューブ構造体は一定方向に配列させることができるために、方向についても制御可能であり、精密な設計に対応可能である。また、カーボンナノチューブまたはカーボンナノチューブ構造体同士を結合させれば、種々のナノ立体構造を形成することも可能となるため、ナノ回路構造や3次元ナノ配線等に利用することができる。以下、こうしたデバイスについて例を挙げて説明する。

【0063】

(第4の実施形態)

図12は、本実施形態に係る单一電子トランジスタ200の概略構造を示す。図12を参照して、シリコン基板202上に、ソース電極204、ドレイン電極206およびゲート電極208が離間して形成されている。ソース電極204とドレイン電極206にまたがるようにカーボンナノチューブ構造体131が形成

されている。カーボンナノチューブ構造体131は、カーボンナノチューブ105の表面に高分子119が巻回した構造となっている。カーボンナノチューブ構造体131は、高分子119を介してソース電極204とドレイン電極206に固定されている。なお、高分子119と、ソース電極204、ドレイン電極206との間には、接合材が介在してもよい。本実施形態では、カーボンナノチューブ構造体131はシングルウォール構造のカーボンナノチューブが好ましく用いられる。また、高分子119として、チオール基を導入したバクテリオロドブシンが好ましく用いられる。

【0064】

この単一電子トランジスタ200において、高分子119はトンネル層として機能し、カーボンナノチューブ105のうちのソース電極204とドレイン電極206の間に位置する部分がクーロンアイランドとして機能する。すなわち、ソース電極204から高分子119を介してカーボンナノチューブ105に電子が流入し、カーボンナノチューブ105から高分子119を介してドレイン電極206に電子が流出する。ゲート電極208に印加される電圧に応じてカーボンナノチューブ105内に存在する電子の数が制御され、ドレイン電流の大きさが制御される。単一電子トランジスタ200によれば、数個の電子によりスイッチング動作を行うことができるので、従来のMOSFETに比べ飛躍的に消費電力を低減することができる。

【0065】

この単一電子トランジスタ200は、以下のようにして作成することができる。まずシリコン基板202上に、公知のリソグラフィ技術およびエッティング技術を用いることにより、ソース電極204、ドレイン電極206およびゲート電極208を形成する。次に、第3の実施の形態で述べた方法により、カーボンナノチューブ構造体131を作成し、これを金により構成されたソース電極204およびドレイン電極206に選択的に付着させる。以上のようにして、図12に示す単一電子トランジスタ200を形成することができる。

【0066】

カーボンナノチューブ構造体131の各部のサイズは、たとえば以下の範囲と

する。

カーボンナノチューブの長さ：100～1,000 nm

カーボンナノチューブの直径：1～50 nm

高分子の厚み：0.3～20 nm

【0067】

一般的に、単電子トランジスタの設計においては、クーロンアイランドおよびこれとソース・ドレイン電極との間に介在するトンネル層を、量子効果が発現する程度の微小サイズで再現性よく形成することが重要な技術的課題となる。本実施形態では、カーボンナノチューブ105のうちのソース電極204とドレイン電極206の間に位置する部分がそのままクーロンアイランドとなるので、そのサイズの設計は容易である。すなわち、ソース電極204とドレイン電極206の間の距離を適宜に設定すればその距離がクーロンアイランドの長さになる。また、カーボンナノチューブの直径がクーロンアイランドの幅になるが、これはカーボンナノチューブの作製条件を適切に調節することにより精度良く制御することが可能である。一方、トンネル層の厚みは、高分子119の種類の選択およびカーボンナノチューブ105の表面に高分子119を巻回させる際の条件の調製により、良好に制御できる。このように本実施形態の単一電子トランジスタ200は、設計した寸法により良好な製造安定性で作製することができる。この結果、量子効果に基づく素子性能を安定的に発揮する。

【0068】

(第5の実施形態)

本実施形態は、微小サイズのキャパシタに関するものである。以下、図13および図14を参照して説明する。図13は、本実施形態に係るナノキャパシタの断面図である。このキャパシタは、カーボンナノチューブ254および高分子255からなるカーボンナノチューブ構造体256が、接合材210を介して電極251と結合した構成を有する。接合材210は、一対のリガンドおよびレセプターからなり、一方が高分子255に結合し、他方が電極251に結合している。

【0069】

カーボンナノチューブ254および電極251はいずれも良伝導性を示す材料により構成されており、それぞれキャパシタの電極として機能する。高分子255は、これらの電極に挟まれた容量膜として機能する。

【0070】

ナノチューブ構造体256の各部のサイズは、たとえば以下の範囲とする。

カーボンナノチューブの長さ：100～1,000nm

カーボンナノチューブの直径：1～100nm

高分子の厚み：0.3～50nm

【0071】

図14は、図13のキャパシタと、これに電力を供給する配線を備える構造体250の概略図である。シリコン基板260上に第一電極251と第二電極252とが形成されている。カーボンナノチューブ構造体256は前述したキャパシタの一部を構成する。カーボンナノチューブ構造体264は、カーボンナノチューブ262および高分子263からなり、キャパシタに電力を供給する微細配線としての役割を果たす。ナノチューブ構造体256の高分子255は容量膜として機能するため、その厚みは比較的厚い。一方、カーボンナノチューブ構造体264の高分子263は、配線の絶縁被覆層として機能するため、その厚みは比較的薄い。

【0072】

この2つのカーボンナノチューブ構造体は、その端部において交差し接触している。接触部においては高分子は除去されカーボンナノチューブ同士が直接接触し、オーミックコンタクトが実現される。交差部は金属パッド252により覆われ、良好なコンタクト抵抗が得られるようになっている。この交差部は、カーボンナノチューブ構造体の接合体を作製した後、接合部分の高分子を除去しつつ接合部分を金属材料でモールドするといった方法が有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体256の高分子255およびカーボンナノチューブ構造体264の高分子263を、すでに述べた接合材を用いる等の方法により接合した後、この接合部分に金属膜を選択的に成膜する。この成膜工程において加熱処理を加える等の方法により、上記高分子を除去することができる。

【0073】

以上、本発明を実施の形態に基づいて説明した。これらの実施形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組合せにいろいろな変形例が可能であること、またこうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【0074】

たとえば、高分子119の所定の位置にチオール基を導入してもよい。こうすることにより、リガンドとレセプター等の連結用分子を用いずに、カーボンナノチューブ構造体131同士を連結させた接合体が得られる。

【0075】

図6は、この接合体の構成を示す斜視図である。図6に示されるように、基板上161で、2つのカーボンナノチューブ構造体131が、それぞれの高分子119中の側鎖間でジスルフィド結合を形成している。図6の接合体は、高分子119の有するチオール基同士を結合させるため、より簡便な構成であり、作製も容易である。また、結合用の分子を用いていないため、連結されたカーボンナノチューブ構造体131中の、カーボンナノチューブ105間の導電性がより一層良好に確保される。なお、図6では、二つのカーボンナノチューブ構造体131同士が連結されているが、3つ以上のカーボンナノチューブ構造体131が連結した接合体についても同様に作製することができる。

【0076】

【実施例】

本実施例においては、様々な接合体を構成する基礎単位であるカーボンナノチューブ構造体の作製について説明する。

【0077】

図8はカーボンナノチューブ構造体の製造方法を示す図である。図8に示されるように、本実施例では、カーボンナノチューブ105に変性バクテリオロドプロシン115のポリペプチド鎖を巻回させたカーボンナノチューブ構造体117を作製した。

【0078】

まず、バクテリオロドプシン101を含む紫膜を分散媒に分散させた（図8（a））。バクテリオロドプシン101として、たとえば、紫膜または紫膜に含まれるバクテリオロドプシン101を用いることができるが、本実施例では紫膜を用いた。紫膜は、ハロバクテリウム・サリナルム（*Halobacterium salinarum*）などの好塩菌から分離することができる。紫膜の分離には、Methods in Enzymology, 31, A, pp. 667-678 (1974) に記載の方法を用いた。また、分散媒103として、33v/v%DMF（ジメチルフォルムアミド）水溶液を用いた。なお、分散媒103としては、33v/v%DMF（ジメチルフォルムアミド）水溶液に限らず、有機溶媒の水溶液等を用いることができる。

【0079】

バクテリオロドプシン101の分散液に過剰量のカーボンナノチューブ105を加え、超音波分散器を用いて1時間以上分散化処理を行った（図8（b））。分散後、残存するカーボンナノチューブ105の凝集物を除去した。カーボンナノチューブとして、CNI社製単層カーボンナノチューブ（Open end type、直径約1nm、精製純度約93%）を用いた。

【0080】

こうして得られた分散液107（図8（c））を、シリンジ109を用いて、水槽に張った下層液111の液面上に静かに展開した（図8（d））。こうすることにより、カーボンナノチューブ105の単分子膜が得られた。なお、本実施例では、水槽としてラングミュアトラフ113を用い、下層液111としてHClでpH3.5に調製した純水を用いた。

【0081】

次に、カーボンナノチューブ105の単分子膜を静置し、バクテリオロドプシン101を下層液111の界面張力によって界面変性させた。紫膜を用いる場合、紫膜中のすべてのバクテリオロドプシンが界面変性するまで、室温で5時間以上静置することが好ましいため、本実施例でも5時間静置した（図8（e））。こうすることにより、変性バクテリオロドプシン115が、カーボンナノチューブ105の側面に巻回するようになる（図8（f））。

【0082】

こうして得られたカーボンナノチューブ構造体117を、AFMを用いて確認した。図9、図10は、カーボンナノチューブ構造体117のAFM写真である。また、図11は、バクテリオロドプシン101を添加せずにカーボンナノチューブ105のみを分散させた分散液について、同様の処理を行った場合のカーボンナノチューブ105のAFM写真である。AFM観察には、生体分子可視化・計測装置BMVM-X1（Digital Instruments社製NanoScope IIIaを改造）を用いた。シリコン単結晶（NCH）をプローブとして用い、測定モードはタッピングAFMとした。また、測定範囲は、604 nm×604 nm（Z8 nm）とした。

【0083】

図9および図10を図11と比較すると、図9および図10より、バクテリオロドプシン101を添加した場合には20 nm程度のほぼ一定のピッチを有する凹凸がカーボンナノチューブ105の表面に形成されている。また、図10より、表面の凹凸の山頂と谷底間の高さ、すなわち被覆の厚さはほぼ一定であることがわかる。したがって、カーボンナノチューブ105表面に高分子119が巻回することにより、均一な厚みの被覆が表面に形成されていることがわかる。一方、図11より、カーボンナノチューブ105のみを同様に観察した場合、このような凹凸表面は観察されない。したがって、カーボンナノチューブ105の表面に変性バクテリオロドプシン115が巻回していることがわかる。

【0084】

このように、本実施例では、バクテリオロドプシン101とカーボンナノチューブ105とを分散させ、液面上に展開するという簡便な方法により、カーボンナノチューブ構造体117を作製することができた。得られたカーボンナノチューブ構造体117を用いることにより、所定の構成の接合体を形成することができる。

【0085】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、良好な性能を示し生産性に優れたナノデ

バイスが提供される。また本発明によれば、ナノデバイスによる集積回路を実現するのに必要な微細な配線が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態に係る接合体を示す図である。

【図2】 実施の形態に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法を説明するための図である。

【図3】 実施の形態に係るカーボンナノチューブ構造体とカーボンナノチューブとをリガンドおよびレセプターを介して連結させる方法を説明する断面図である。

【図4】 実施の形態に係るカーボンナノチューブ構造体とカーボンナノチューブとをリガンドおよびレセプターを介して連結させる方法を説明する断面図である。

【図5】 実施の形態に係るカーボンナノチューブ構造体とカーボンナノチューブとをリガンドおよびレセプターを介して連結させる方法を説明する断面図である。

【図6】 実施の形態に係る接合体を示す斜視図である。

【図7】 実施の形態に係る接合体を示す図である。

【図8】 実施の形態に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法を説明するための図である。

【図9】 実施例のカーボンナノチューブ構造体を示すAFM写真である。

【図10】 実施例のカーボンナノチューブ構造体を示すAFM写真である。

。

【図11】 実施例のカーボンナノチューブを示すAFM写真である。

【図12】 実施の形態に係る単一電子トランジスタの概略構造を示す図である。

【図13】 実施の形態に係るナノキャパシタの断面図である。

【図14】 図13のキャパシタと、これに電力を供給する配線を備える構造体の概略図である。

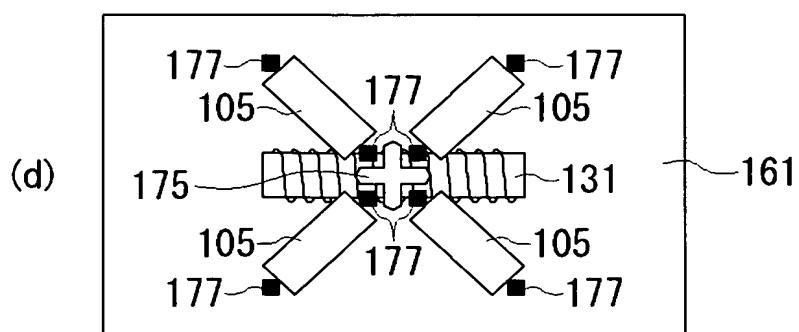
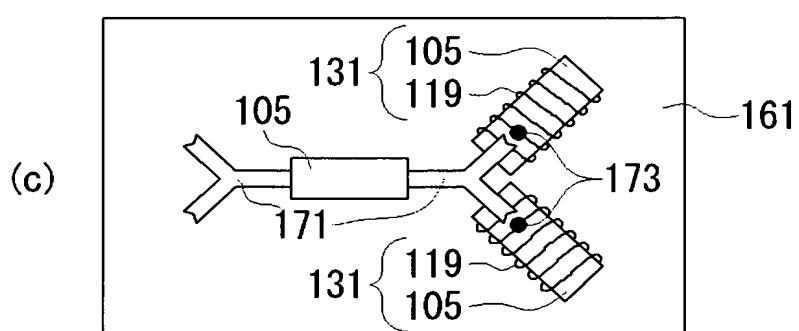
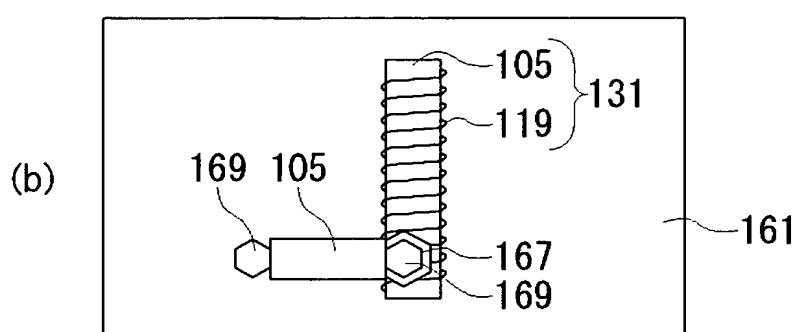
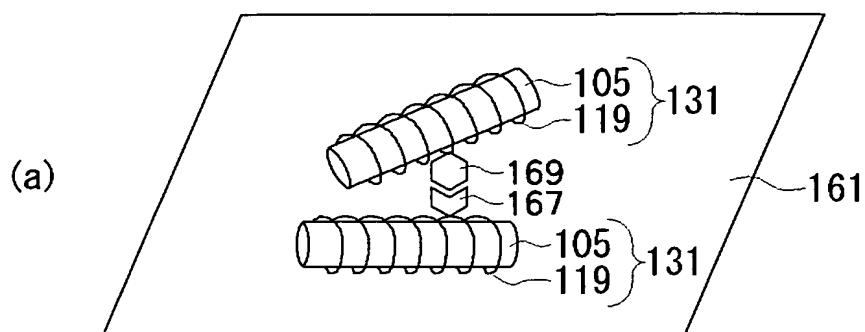
【符号の説明】

101 バクテリオロドプシン、 103 分散媒、 105 カーボンナノチューブ、 107 分散液、 109 シリンジ、 111 下層液、 113 ラングミュアトラフ、 115 変性バクテリオロドプシン、 117 カーボンナノチューブ構造体、 119 卷回高分子、 121 分散媒、 123 分散液、 125 下層液、 127 可動式バリア、 131 カーボンナノチューブ構造体、 161 基板、 163 緩衝液、 165 ノズル、 167 レセプター、 169 リガンド、 171 抗体、 173 抗原、 175 アビジン、 177 ビオチン、 179 金、 200 単一電子トランジスタ、 202 シリコン基板、 204 ソース電極、 206 ドレイン電極、 208 ゲート電極、 210 接合材、 250 構造体、 251 第一電極、 252 第二電極、 254 カーボンナノチューブ、 255 高分子、 256 カーボンナノチューブ構造体、 260 シリコン基板、 262 カーボンナノチューブ、 263 高分子、 264 カーボンナノチューブ構造体。

【書類名】

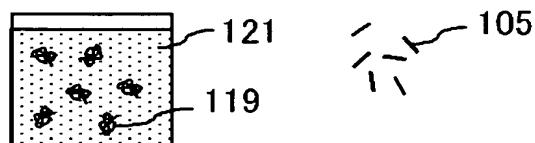
図面

【図 1】

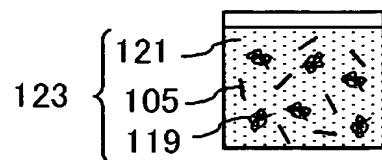


【図 2】

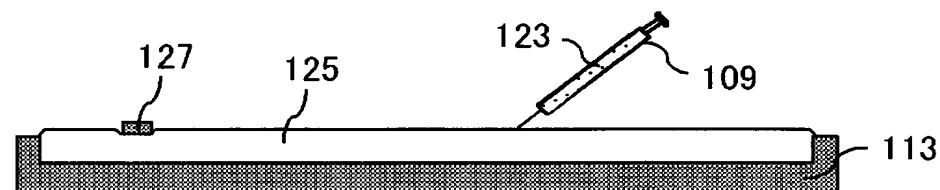
(a)



(b)



(c)

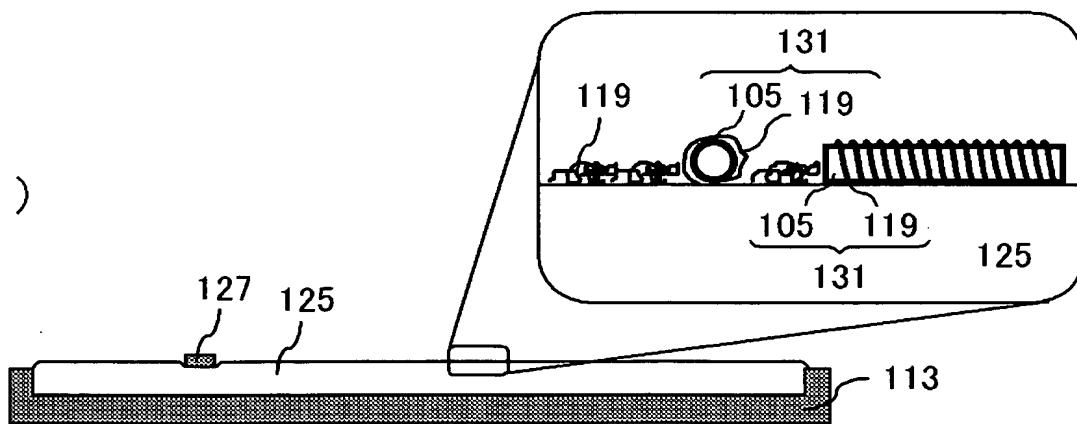


(d)

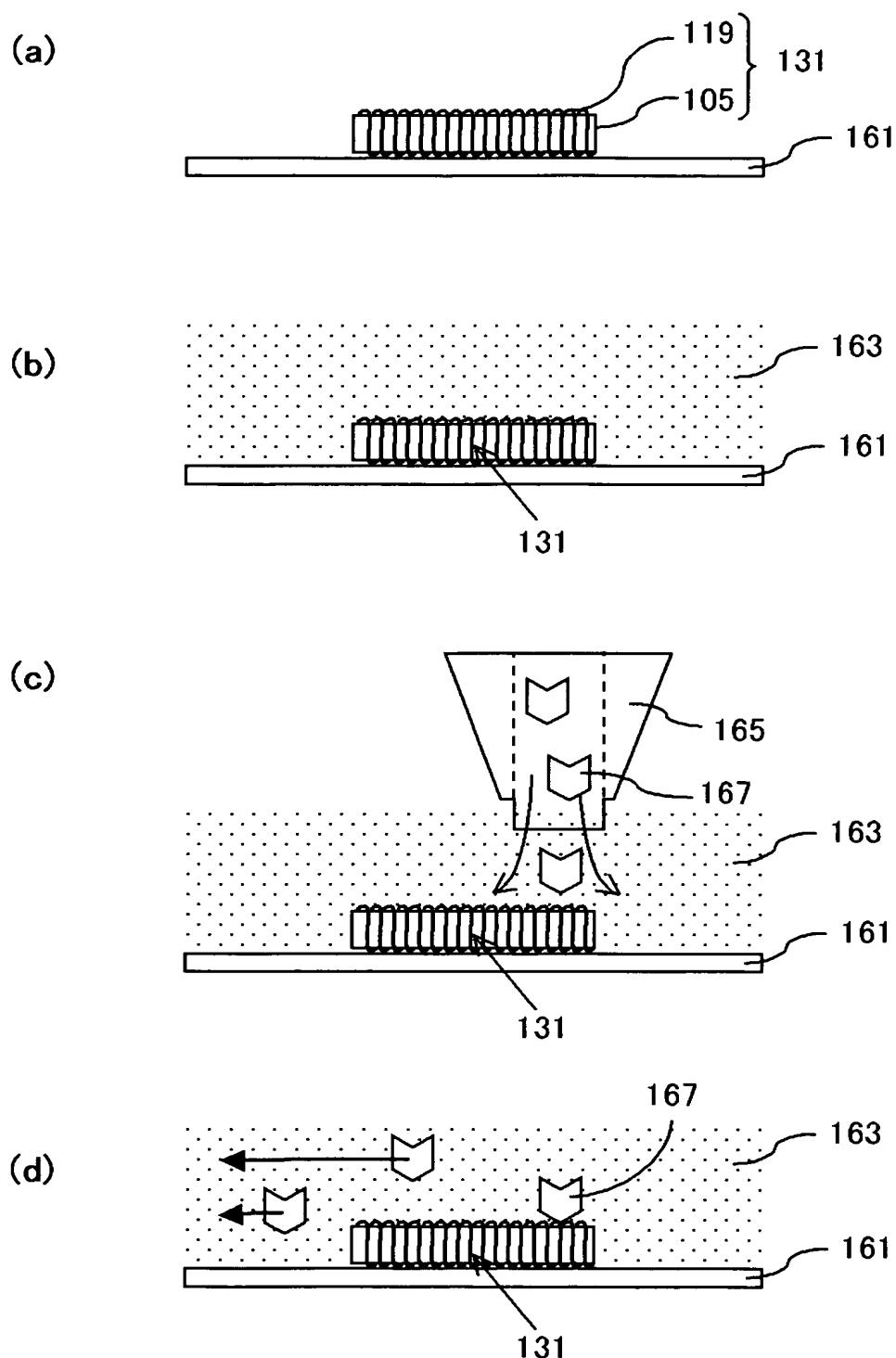
静置



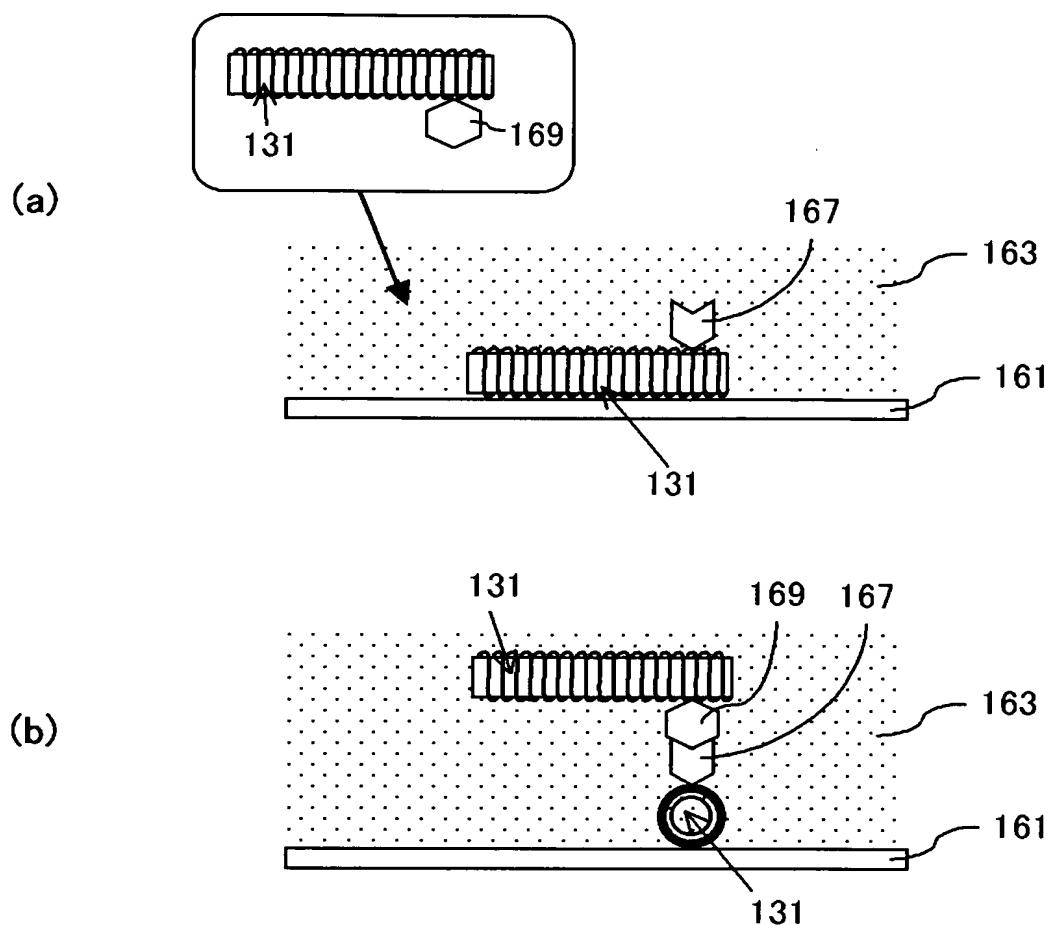
(e)



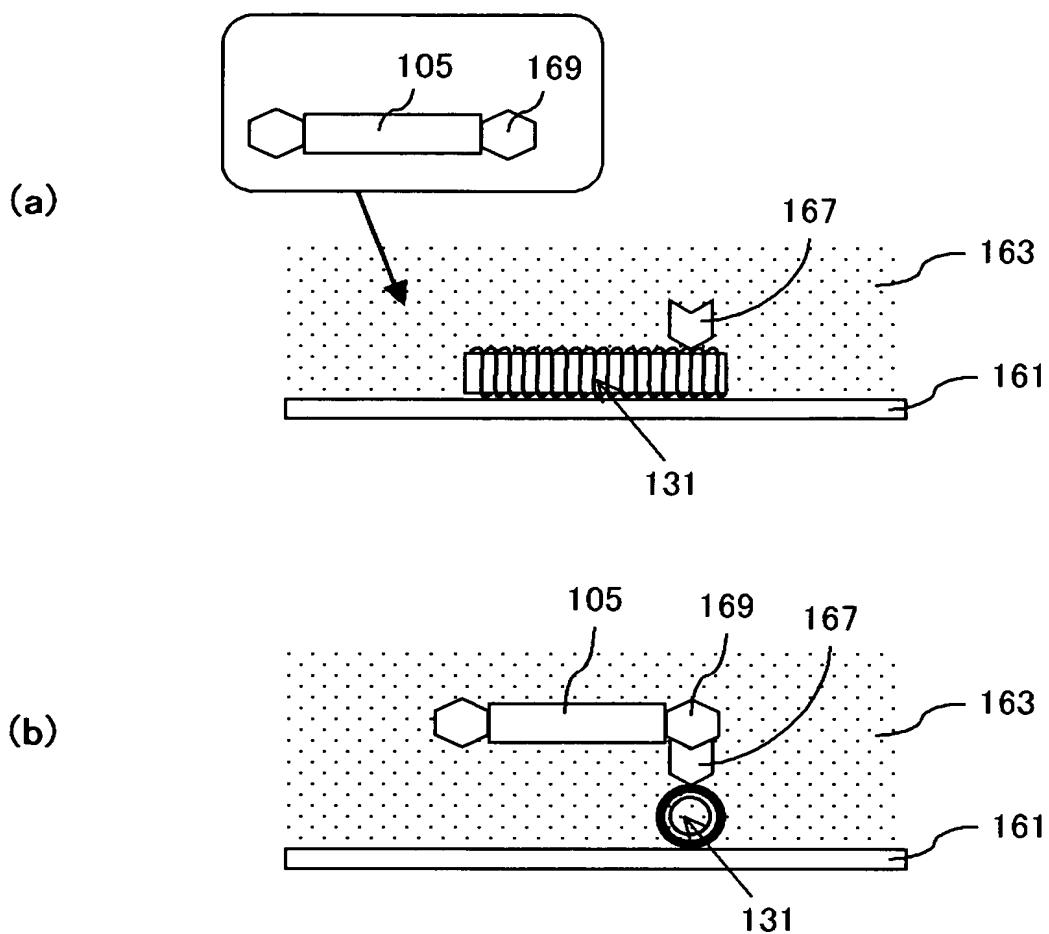
【図 3】



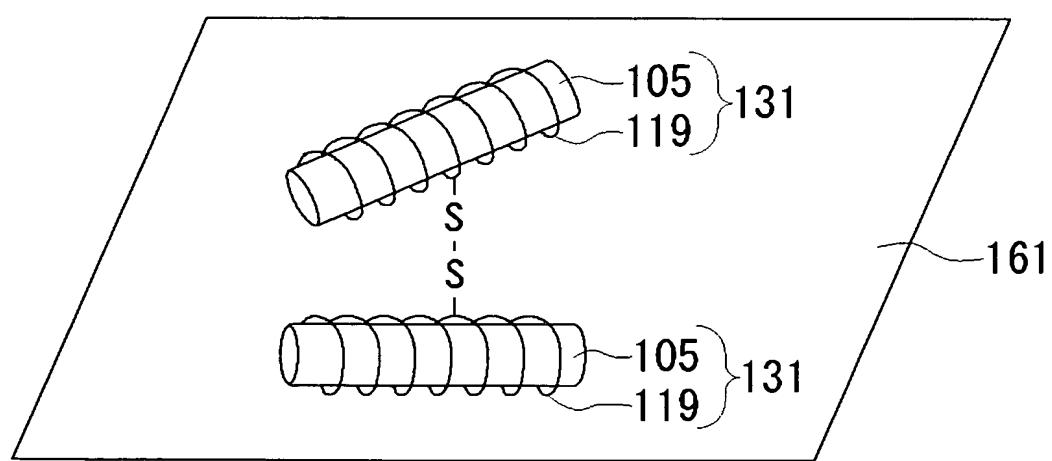
【図4】



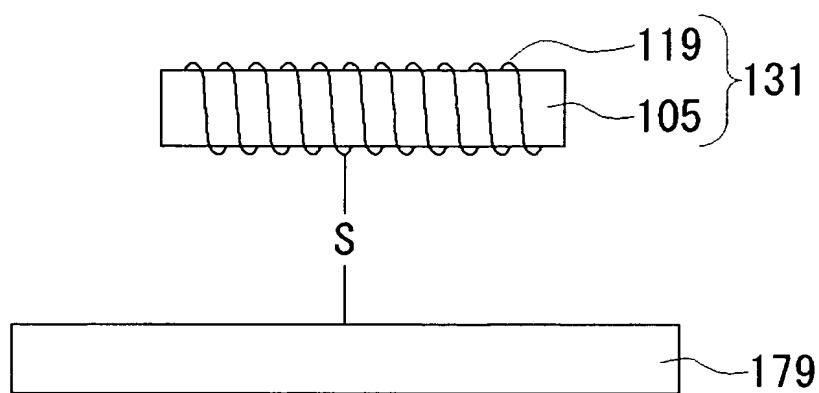
【図 5】



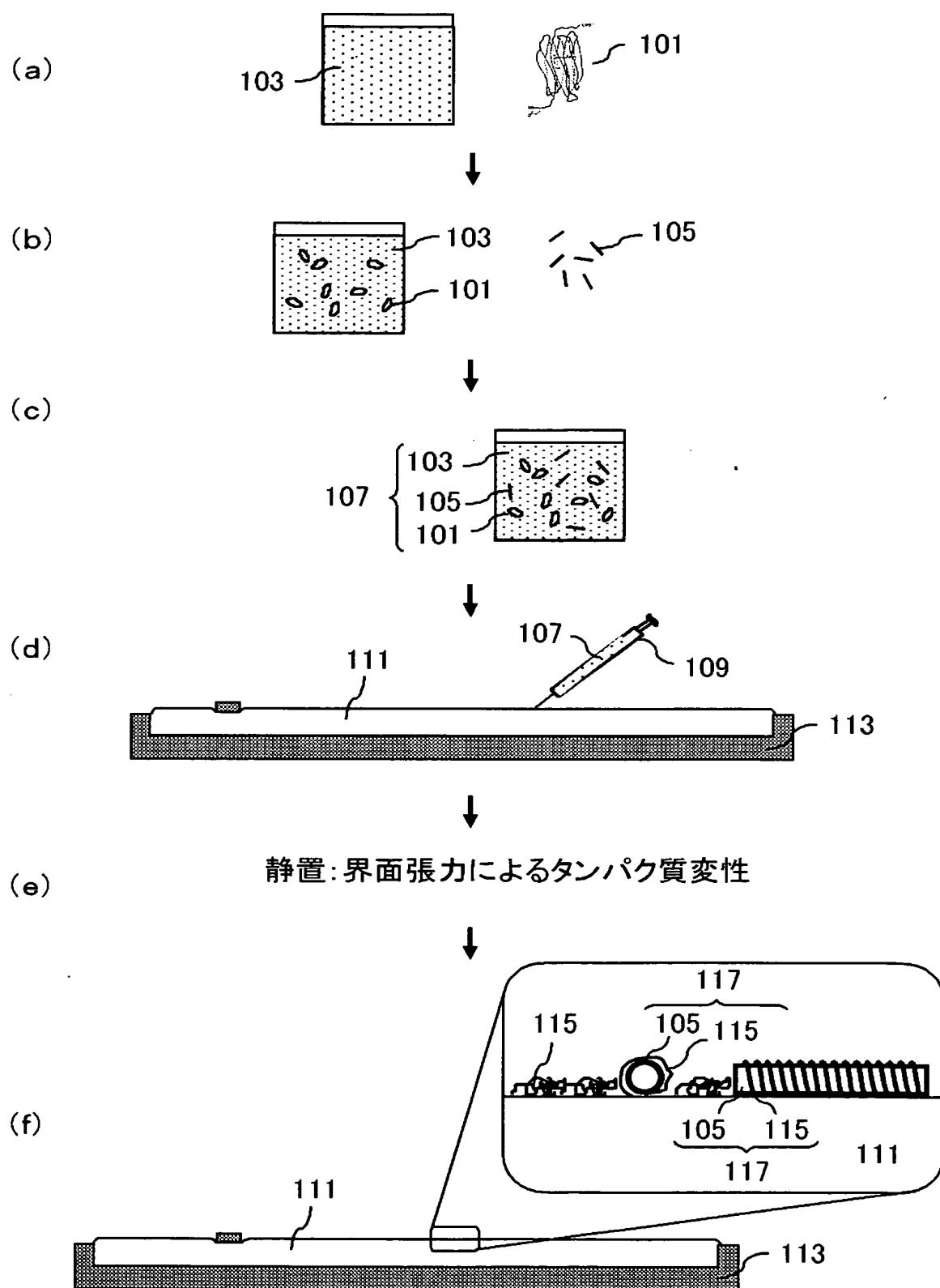
【図 6】



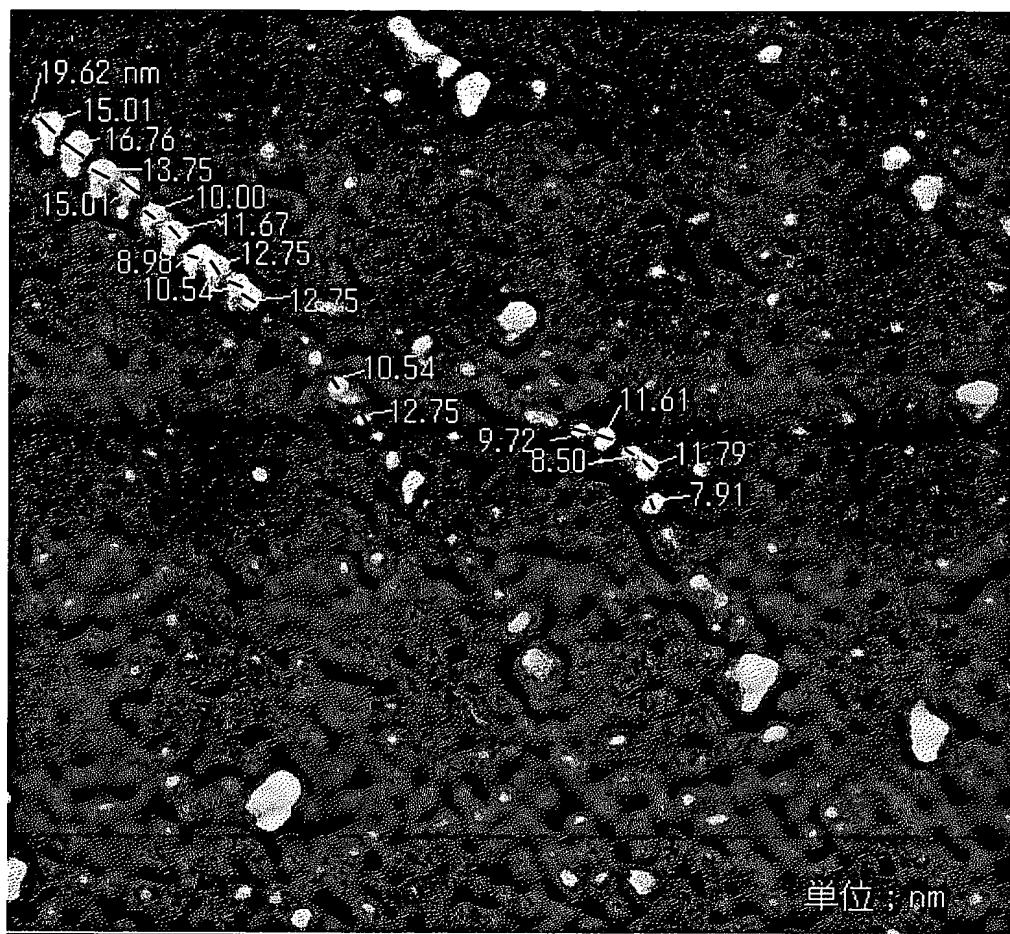
【図 7】



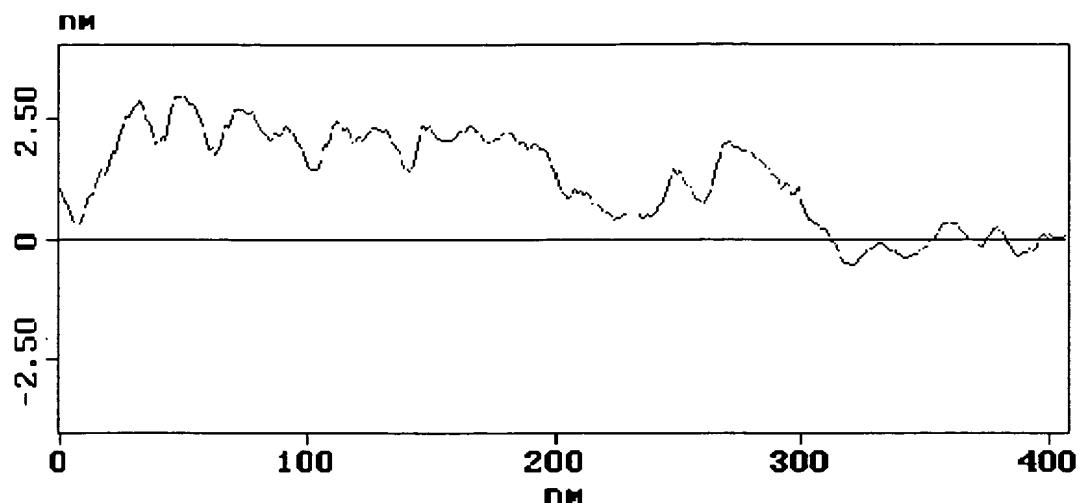
【図8】



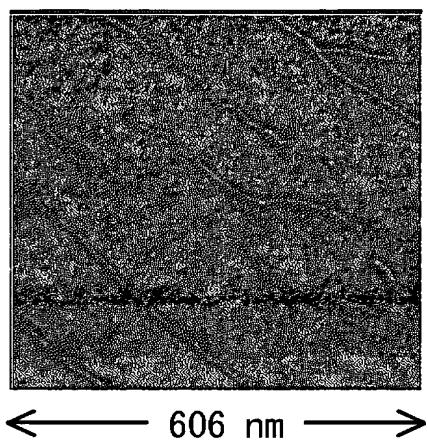
【図9】



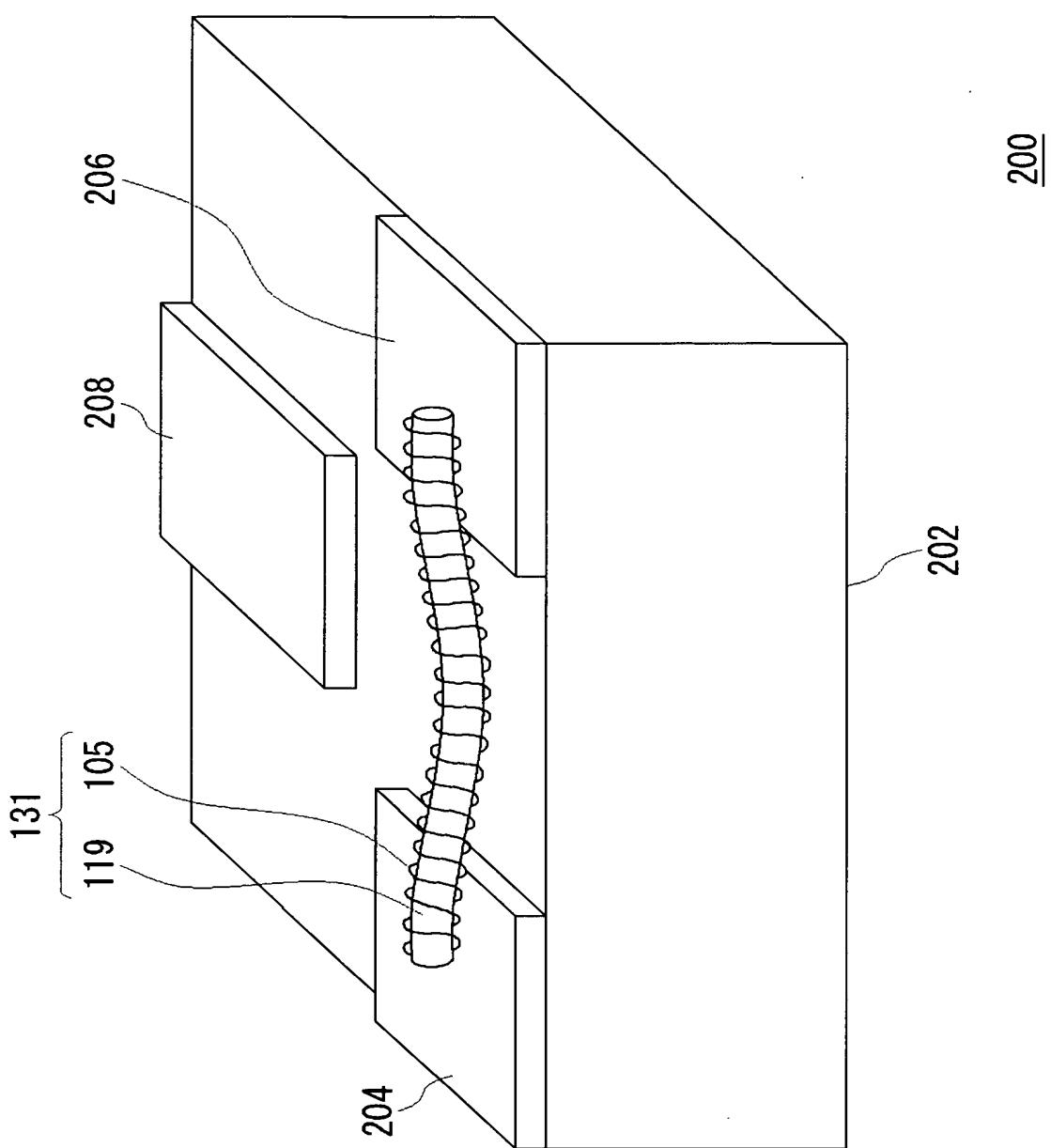
【図10】



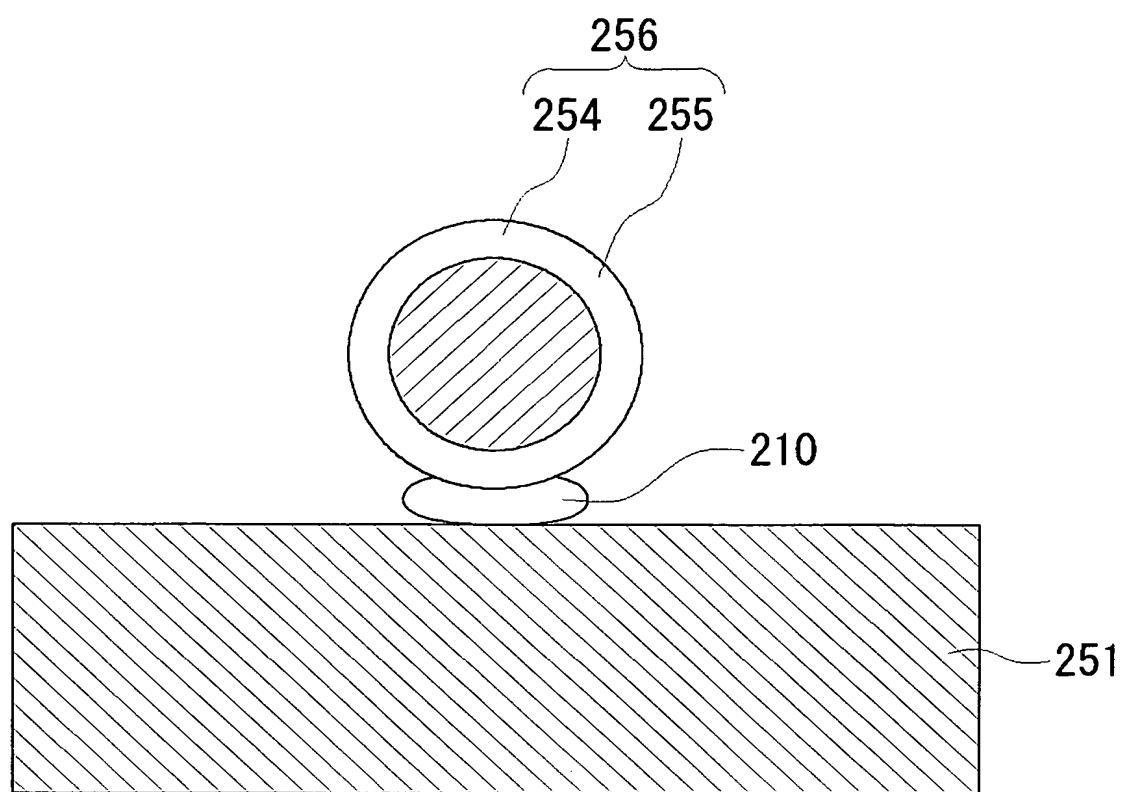
【図 11】



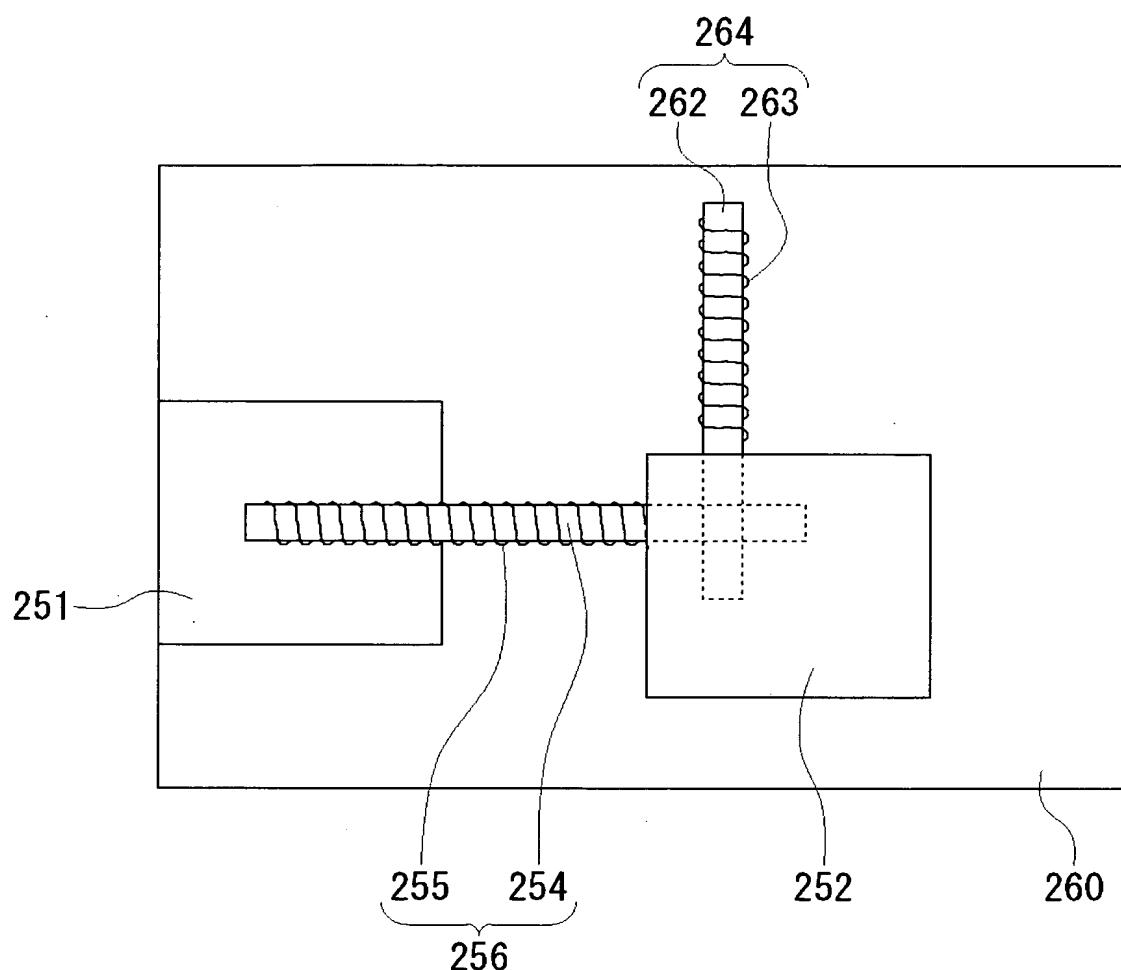
【図12】



【図13】



【図14】

250

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な性能を示し生産性に優れたナノデバイスを提供する。

【解決手段】 シリコン基板202上に、ソース電極204、ドレイン電極206およびゲート電極208を設け、ソース電極204とドレイン電極206にまたがるようにカーボンナノチューブ構造体131を固定する。カーボンナノチューブ構造体131は、カーボンナノチューブ105の表面に高分子119が捲回した構造とする。高分子119はトンネル層として機能し、カーボンナノチューブ105のうちのソース電極204とドレイン電極206の間に位置する部分がクーロンアイランドとして機能する。すなわち、ソース電極204から高分子119を介してカーボンナノチューブ105に電子が流入し、カーボンナノチューブ105から高分子119を介してドレイン電極206に電子が流出する。ゲート電極208に印加される電圧に応じてカーボンナノチューブ105内に存在する電子の数が制御され、ドレイン電流の大きさが制御される。

【選択図】 図12

特願 2003-004970

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社